

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-201686

[ST.10/C]:

[JP2002-201686]

出 願 人

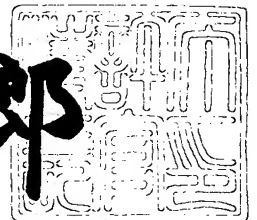
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 5月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3036599

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290395201

【提出日】 平成14年 7月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 足立 百恵

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 藤田 茂

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100098785

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 019482

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表され、

前記電解質は、M-O 結合（但し、M はホウ素（B）、リン（P）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、タリウム（Tl）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）またはビスマス（Bi）のいずれかを表す）を有する軽金属塩を含有する

ことを特徴とする電池。

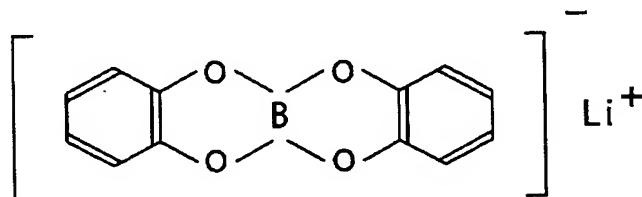
【請求項 2】 前記軽金属塩は、B-O 結合または P-O 結合を有することを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】 前記軽金属塩は、O-B-O 結合または O-P-O 結合を有することを特徴とする請求項 1 記載の電池。

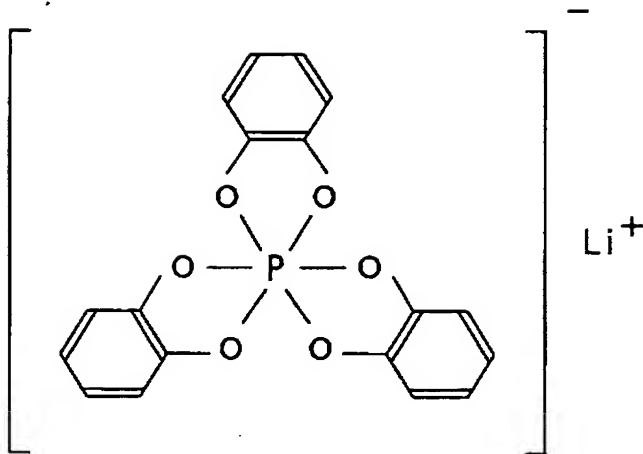
【請求項 4】 前記軽金属塩は、環式化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 5】 前記軽金属塩は、化 1 に示したリチウムビス [1, 2-ベンゼンジオラト (2-) -O, O'] ボレート、または化 2 に示したリチウムトリス [1, 2-ベンゼンジオラト (2-) -O, O'] フォスフェートであることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【化 1】



【化 2】



【請求項 6】 前記負極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 7】 前記負極は炭素材料を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 8】 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 7 記載の電池。

【請求項 9】 前記負極は黒鉛を含むことを特徴とする請求項 8 記載の電池。

【請求項 10】 前記負極は、前記軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 11】 前記負極は、スズ (S n)，鉛 (P b)，アルミニウム，インジウム，ケイ素 (S i)，亜鉛 (Z n)，アンチモン，ビスマス，カドミウム (C d)，マグネシウム (M g)，ホウ素，ガリウム，ゲルマニウム (G e)，ヒ素，銀 (A g)，ジルコニウム (Z r)，イットリウム (Y) またはハフニウム (H f) の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 10 記載の電池。

【請求項 12】 前記電解質は、高分子化合物あるいは無機固体電解質を含

むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 1 3】 前記電解質は、更に、 $\text{LiPF}_6$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 1 4】 前記電解質は、更に、 $\text{LiBF}_4$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 1 5】 前記電解質は、更に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 1 6】 前記電解質は、更に、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 1 7】 前記電解質は、更に、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 1 8】 前記電解質は、更に、 $\text{LiClO}_4$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に係り、特に、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、PDA (personal digital assistant ; 個人用携帯型情報端末機器) あるいはノート型コンピュータに代表される携帯型電子機器の小型化、軽量化が精力的に進められ、その一環として、それらの駆動電源である電池、特に二次電池のエネルギー密度の向上が強く望まれている。

【0003】

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム (Li) を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたりリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池では、負極材料中に吸蔵

されたりチウムが必ずイオン状態であるように設計されるため、エネルギー密度は負極材料中に吸蔵することが可能なリチウムイオン数に大きく依存する。よって、リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの吸蔵量を高めることによりエネルギー密度を更に向上させることができると考えられる。しかし、現在リチウムイオンを最も効率的に吸蔵および離脱することが可能な材料とされている黒鉛の吸蔵量は、1 g 当たりの電気量換算で 372 mA h と理論的に限界があり、最近では精力的な開発活動により、その限界値まで高められつつある。

## 【0004】

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、また、負極にリチウム金属を用い、負極反応にリチウム金属の析出および溶解反応のみを利用したりリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が  $2054 \text{ mA h} / \text{cm}^3$  と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛の 2.5 倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度を得られるものと期待されている。これまでも、多くの研究者等によりリチウム二次電池の実用化に関する研究開発がなされてきた（例えば、Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編, Academic Press, 1983, London, New York）。

## 【0005】

ところが、リチウム二次電池は、充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きく、実用化が難しいという問題があった。この容量劣化は、リチウム二次電池が負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用していることに基づいており、充放電に伴い、正負極間で移動するリチウムイオンに対応して負極の体積が容量分だけ大きく増減するので、負極の体積が大きく変化し、リチウム金属結晶の溶解反応および再結晶化反応が可逆的に進みづらくなってしまうことによるものである。しかも、負極の体積変化は高エネルギー密度を実現しようとするほど大きくなり、容量劣化もいっそう著しくなる。

## 【0006】

そこで本発明者等は、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される二次電池を新たに開発した（国際公開 W0 01/22519 A1 パンフレット参照）。

これは、負極にリチウムを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、充放電サイクル特性を向上させることが期待できる。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この二次電池を実用化するには、さらなる特性の向上および安定化を図る必要があり、それには電極材料のみならず、電解質に関する研究開発も必要不可欠である。特に、負極における電解質の分解反応や、析出したリチウム金属と電解質との反応などにより、充放電サイクル特性あるいは保存特性などが劣化しやすいという問題があった。

## 【 0 0 0 8 】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電池容量、サイクル特性および保存特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供することにある。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表され、電解質は、M-O結合（但し、Mはホウ素（B）、リン（P）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、タリウム（Tl）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）またはビスマス（Bi）のいずれかを表す）を有する軽金属塩を含有するものである。

## 【 0 0 1 0 】

本発明による電池では、電解質がM-O結合を有する例えば軽金属塩を含有しているので、電解質の分解反応が抑制される共に、軽金属の析出・溶解反応において析出した軽金属と電解質との反応が防止される。よって、負極における軽金属の析出・溶解効率が向上し、サイクル特性および保存特性などの電池特性が改

善される。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

図 1 は本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、帯状の正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体 2 0 を有している。電池缶 1 1 は、例えばニッケル ( N i ) のめっきがされた鉄 ( F e ) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 1 1 の内部には、巻回電極体 2 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 1 2 , 1 3 がそれぞれ配置されている。

【 0 0 1 3 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、この電池蓋 1 4 の内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 ( Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子 ) 1 6 とが、ガスケット 1 7 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 1 1 の内部は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 1 5 a が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 1 6 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット 1 7 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【 0 0 1 4 】

巻回電極体 2 0 は、例えば、センターピン 2 4 を中心に巻回されている。巻回電極体 2 0 の正極 2 1 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 2 5 が接続されており、負極 2 2 にはニッケルなどよりなる負極リード 2 6 が接続されている。

正極リード 2 5 は安全弁機構 1 5 に溶接されることにより電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は電池缶 1 1 に溶接され電氣的に接続されている。

## 【 0 0 1 5 】

図 2 は図 1 に示した巻回電極体 2 0 の一部を拡大して表すものである。正極 2 1 は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体 2 1 a の両面に正極合剤層 2 1 b が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 2 1 a の片面のみに正極合剤層 2 1 b を設けるようにしてもよい。正極集電体 2 1 a は、例えば、厚みが  $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$  程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層 2 1 b は、例えば、厚みが  $60\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$  であり、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含んで構成されている。なお、正極合剤層 2 1 b の厚みは、正極合剤層 2 1 b が正極集電体 2 1 a の両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

## 【 0 0 1 6 】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、一般式  $\text{Li}_z\text{MO}_2$  で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。なお、M は 1 種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト (Co)、ニッケル、マンガン (Mn)、鉄、アルミニウム、バナジウム (V) およびチタン (Ti) のうちの少なくとも 1 種が好ましい。z は、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq z \leq 1.10$  の範囲内の値である。また、他にも、スピネル型結晶構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、あるいはオリビン型結晶構造を有する  $\text{LiFePO}_4$  など高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

なお、このような正極材料は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所

望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において 6 0 0 ℃ ～ 1 0 0 0 ℃ の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

#### 【 0 0 1 8 】

正極合剤層 2 1 b は、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。例えば、図 1 に示したように正極 2 1 および負極 2 2 が巻回されている場合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

負極 2 2 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 2 2 a の両面に負極合剤層 2 2 b が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体 2 2 a の片面のみに負極合剤層 2 2 b を設けるようにしてもよい。負極集電体 2 2 a は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。特に、銅箔は高い電気伝導性を有するので最も好ましい。負極集電体 2 2 a の厚みは、例えば、5  $\mu$  m ～ 4 0  $\mu$  m 程度であることが好ましい。5  $\mu$  m よりも薄いと機械的強度が低下し、製造工程において負極集電体 2 2 a が断裂しやすく、生産効率が低下してしまうからであり、4 0  $\mu$  m よりも厚いと電池内における負極集電体 2 2 a の体積比が必要以上に大きくなり、エネルギー密度を高くすることが難しくなるからである。

#### 【 0 0 2 0 】

負極合剤層 2 2 b は、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されており、必要に応じ

て、例えば正極合剤層 2 1 b と同様の結着剤を含んでいてもよい。負極合剤層 2 2 b の厚みは、例えば、 $40\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$  である。この厚みは、負極合剤層 2 2 b が負極集電体 2 2 a の両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

#### 【0021】

なお、本明細書において軽金属の吸蔵・離脱というのは、軽金属イオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、吸蔵された軽金属が完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインタカレーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物を含む合金への軽金属の吸蔵、あるいは合金の形成による軽金属の吸蔵も挙げることができる。

#### 【0022】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料が挙げられる。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好な充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。

#### 【0023】

黒鉛としては、例えば、真密度が  $2.10\text{g}/\text{cm}^3$  以上のものが好ましく、 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$  以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが  $14.0\text{nm}$  以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔は  $0.340\text{nm}$  未満であることが好ましく、 $0.335\text{nm}$  以上  $0.337\text{nm}$  以下の範囲内であればより好ましい。

#### 【0024】

黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 ( $\text{N}_2$ ) などの不活性ガス気流中において 30

0℃～700℃で炭化し、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1500℃まで昇温してこの温度を0時間～30時間程度保持し仮焼すると共に、2000℃以上、好ましくは2500℃以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

#### 【0025】

出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3, 5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる（液相炭素化過程）。

#### 【0026】

有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

#### 【0027】

なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、高密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好まし

い。

【 0 0 2 8 】

例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を  $1000^{\circ}\text{C}$  以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易くなると共に、工業的に処理効率が高いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いてもよい。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

【 0 0 2 9 】

難黒鉛化性炭素としては、(002)面の面間隔が  $0.37\text{ nm}$  以上、真密度が  $1.70\text{ g/cm}^3$  未満であると共に、空気中での示差熱分析 (differential thermal analysis ; DTA) において  $700^{\circ}\text{C}$  以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【 0 0 3 0 】

このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を  $1200^{\circ}\text{C}$  程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて  $300^{\circ}\text{C}$  ～  $700^{\circ}\text{C}$  で炭化した（固相炭素化過程）のち、毎分  $1^{\circ}\text{C}$  ～  $100^{\circ}\text{C}$  の速度で  $900^{\circ}\text{C}$  ～  $1300^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、この温度を  $0 \sim 30$  時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

【 0 0 3 1 】

出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂

、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子（H）と炭素原子（C）との原子数比 $H/C$ が例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素（O）を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）させた化合物を用いることもできる。

## 【0032】

この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい（特開平3-252053号公報参照）。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極22の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

## 【0033】

なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化性炭素となり得る有機材料であれば、他の有機材料でもよい。

## 【0034】

難黒鉛化性炭素としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン（P）と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

## 【0035】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れた充放電サイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。

## 【0036】

このような金属元素あるいは半金属元素としては、スズ（S<sub>n</sub>）、鉛（P<sub>b</sub>）、アルミニウム、インジウム（I<sub>n</sub>）、ケイ素（S<sub>i</sub>）、亜鉛（Z<sub>n</sub>）、アンチモン（S<sub>b</sub>）、ビスマス（B<sub>i</sub>）、カドミウム（C<sub>d</sub>）、マグネシウム（M<sub>g</sub>）、ホウ素（B）、ガリウム（G<sub>a</sub>）、ゲルマニウム（G<sub>e</sub>）、ヒ素（A<sub>s</sub>）、銀（A<sub>g</sub>）、ジルコニウム（Z<sub>r</sub>）、イットリウム（Y）またはハフニウム（H<sub>f</sub>）が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式M<sub>a</sub><sub>s</sub>M<sub>b</sub><sub>t</sub>L<sub>i</sub><sub>u</sub>、あるいは化学式M<sub>a</sub><sub>p</sub>M<sub>c</sub><sub>q</sub>M<sub>d</sub><sub>r</sub>で表されるものが挙げられる。これら化学式において、M<sub>a</sub>はリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、M<sub>b</sub>はリチウムおよびM<sub>a</sub>以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、M<sub>c</sub>は非金属元素の少なくとも1種を表し、M<sub>d</sub>はM<sub>a</sub>以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれs>0、t≥0、u≥0、p>0、q>0、r≥0である。

## 【0037】

中でも、4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

## 【0038】

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、L<sub>i</sub>A<sub>1</sub>、A

$\text{LiSb}$ ,  $\text{CuMgSb}$ ,  $\text{SiB}_4$ ,  $\text{SiB}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{MnSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{ZnSi}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_v$  ( $0 < v \leq 2$ ),  $\text{SnO}_w$  ( $0 < w \leq 2$ ),  $\text{SnSiO}_3$ ,  $\text{LiSiO}$ あるいは $\text{LiSnO}$ などがある。

## 【0039】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの酸化物や、あるいは $\text{LiN}_3$ などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

## 【0040】

また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧（すなわち電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。つまり、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極22にリチウム金属が析出しており、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とを含み、かつその和で表される。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。

## 【0041】

なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（SBA G1101）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となり

、開回路電圧が 0 V 以上 4. 2 V 以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

【 0 0 4 2 】

これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。これは、負極 2 2 にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

【 0 0 4 3 】

第 1 に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第 2 に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第 3 に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第 4 に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまうのでサイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

【 0 0 4 4 】

これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極 2 2 に析出するリチウム金属の最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の 0. 0 5 倍以上 3.

0 倍以下であることが好ましい。リチウム金属の析出量が多過ぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、 $150 \text{ mAh/g}$  以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウム金属の析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について  $0 \text{ V}$  まで定電流・定電圧法で充電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で  $10$  時間以上かけて  $2.5 \text{ V}$  まで放電した時の電気量から求められる。

## 【0045】

セパレータ 23 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、 $100^\circ\text{C}$  以上  $160^\circ\text{C}$  以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ 23 を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

## 【0046】

セパレータ 23 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含んでおり、必要に応じて各種添加剤を含んでいてもよい。液状の非水溶媒というのは、例えば、非水化合物よりなり、 $25^\circ\text{C}$  における固有粘度が  $10.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下のものを言う。なお、電解質塩を溶解した状態での固有粘度が  $10.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下のものでもよく、複数種の非水化合物を混合して溶媒を構成する場合には、混合した状態での固有粘度が  $10.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以

下であればよい。

【0047】

このような非水溶媒としては、従来より使用されている種々の非水溶媒を用いることができる。具体的には、炭酸プロピレンあるいは炭酸エチレンなどの環状炭酸エステル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルあるいは炭酸エチルメチルなどの鎖状エステル、または $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランあるいはジメトキシエタンなどのエーテル類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを含めることが好ましい。

【0048】

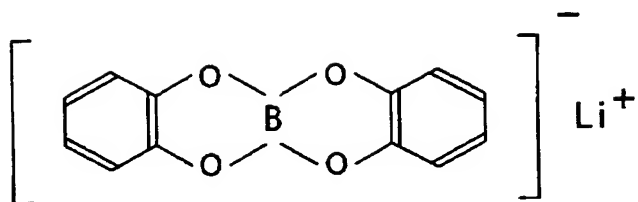
電解質塩としては、M-O結合（但し、Mはホウ素、リン、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ヒ素、アンチモンまたはビスマスのいずれかを表す）を有するリチウム塩を少なくとも1種用いることが好ましい。このようなリチウム塩は、充放電サイクル中に負極22の表面に安定な被膜を形成し、溶媒の分解反応を抑制すると共に、負極22に析出したリチウム金属と溶媒との反応を防止することができると考えられるからである。

【0049】

中でも、B-O結合またはP-O結合を有するリチウム塩が好ましく、O-B-O結合またはO-P-O結合を有するリチウム塩であればより好ましい。より高い効果を得ることができるからである。このようなリチウム塩としては、化3に示したリチウムビス〔1, 2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O'〕ボレート、または化4に示したリチウムトリス〔1, 2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O'〕フォスフェートなどの環式化合物が好ましく挙げられる。環式の部分も被膜の形成に関与していると考えられ、安定した被膜を得ることができるからである。

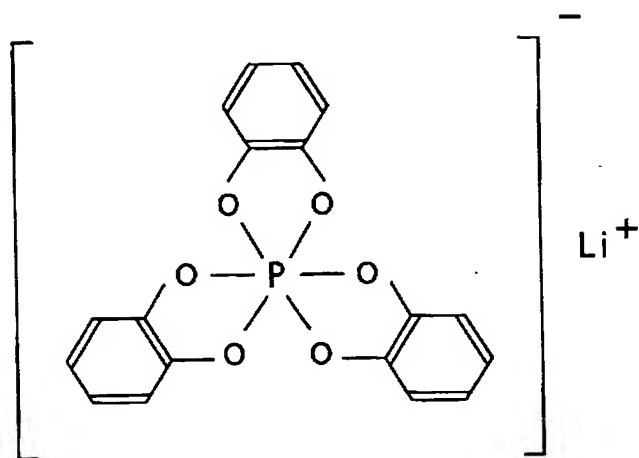
【0050】

【化3】



【0051】

【化4】



【0052】

また、電解質塩には、このようなM-O結合を有するリチウム塩に加えて、他のリチウム塩を混合して用いることが好ましい。保存特性などの電池特性をより向上させることができるからである。他のリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0053】

中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  および  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  は、より高い効果を得ることができると共に、高い導電率を得ることができるので好ましい。

## 【0054】

電解質塩の含有量（濃度）は溶媒に対して  $0.4\text{mol/l}$  以上  $3.0\text{mol/l}$  以下の範囲内であることが好ましい。この範囲外ではイオン伝導度の極端な低下により十分な電池特性が得られなくなる虞があるからである。そのうち、 $\text{M}-\text{O}$  結合を有するリチウム塩の含有量は溶媒に対して  $0.01\text{mol/l}$  以上  $2.0\text{mol/l}$  以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内においてより高い効果を得ることができるからである。

## 【0055】

なお、電解液に代えて、高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、イオン伝導度が室温で  $1\text{mS/cm}$  以上であるものであればよく、組成および高分子化合物の構造に特に限定はない。電解液（すなわち液状の溶媒、電解質塩および添加剤）については上述のとおりである。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対する高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の  $5\text{質量}\% \sim 50\text{質量}\%$  に相当する高分子化合物を添加することが好ましい。

## 【0056】

また、カルボン酸エステルおよびカルボン酸イオンの含有量とリチウム塩の含有量とは、電解液の場合と同様である。但し、ここで溶媒というのは、液状の溶媒のみを意味するのではなく、電解質塩を解離させることができ、イオン伝導性を有するものを広く含む概念である。よって、高分子化合物にイオン伝導性を有するものを用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0057】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0058】

まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、正極21を作製する。

【0059】

次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、負極22を作製する。

【0060】

続いて、正極集電体21aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより

、図 1 に示した二次電池が形成される。

【0061】

この二次電池は次のように作用する。

【0062】

この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層 2 1 b からリチウムイオンが離脱し、セパレータ 2 3 に含浸された電解質を介して、まず、負極合剤層 2 2 b に含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極 2 2 にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層 2 2 b の外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として黒鉛を用いる場合、黒色から黄金色、更には白銀色へと変化する。

【0063】

次いで、放電を行うと、まず、負極 2 2 に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ 2 3 に含浸された電解質を介して、正極合剤層 2 1 b に吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層 2 2 b 中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたりチウムイオンが離脱し、電解質を介して正極合剤層 2 1 b に吸蔵される。よって、この二次電池では、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち高いエネルギー密度および良好な充放電サイクル特性が得られる。

【0064】

特に本実施の形態では、電解質が M-O 結合を有するリチウム塩を含有しているので、充放電サイクル中に負極 2 2 の表面に安定した被膜が形成されるものと考えられる。これにより、負極 2 2 における溶媒の分解反応が抑制されると共に、負極 2 2 において析出したリチウム金属と溶媒との反応が防止される。よって、リチウム金属の析出・溶解効率が向上する。

【0065】

このように本実施の形態によれば、電解質が M-O 結合を有するリチウム塩を

含有するようにしたので、負極 22 における溶媒の分解反応を抑制することができると共に、負極 22 において析出したリチウム金属と溶媒との反応を防止することができる。よって、リチウム金属の析出・溶解効率を向上させることができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

## 【0066】

特に、M-O 結合を有するリチウム塩に加えて、他のリチウム塩を含有するようにすれば、保存特性などの電池特性を向上させることができる。

## 【0067】

## 【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図 1 および図 2 を参照して詳細に説明する。

## 【0068】

## (実施例 1～6)

正極 21 と負極 22 との面積密度比を調製し、負極 22 の容量が、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される電池を作製した。

## 【0069】

まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$  (モル比) の割合で混合し、空気中において  $900^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して、正極材料としてのリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物 91 質量部と、導電剤であるグラファイト 6 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚み  $20\mu\text{m}$  の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 21a の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極合剤層 21b を形成し正極 21 を作製した。そののち、正極集電体 21a の一端にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付けた。

## 【0070】

また、負極材料として人造黒鉛粉末を用意し、この人造黒鉛粉末 9 0 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部とを混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとしたのち、厚み 1 5  $\mu$ m の帯状銅箔よりなる負極集電体 2 2 a の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極合剤層 2 2 b を形成し負極 2 2 を作製した。続いて、負極集電体 2 2 a の一端にニッケル製の負極リード 2 6 を取り付け付けた。

## 【 0 0 7 1 】

正極 2 1 および負極 2 2 をそれぞれ作製したのち、厚み 2 5  $\mu$ m の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 2 3 を用意し、負極 2 2、セパレータ 2 3、正極 2 1、セパレータ 2 3 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、巻回電極体 2 0 を作製した。

## 【 0 0 7 2 】

巻回電極体 2 0 を作製したのち、巻回電極体 2 0 を一対の絶縁板 1 2、1 3 で挟み、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に溶接すると共に、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に溶接して、巻回電極体 2 0 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 1 1 の内部に収納した。そののち、電池缶 1 1 の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、炭酸エチレン 5 0 体積%と炭酸ジエチル 5 0 体積%とを混合した溶媒に、電解質塩としてリチウム塩を溶解させたものを用いた。

## 【 0 0 7 3 】

その際、実施例 1 ～ 6 で、リチウム塩の種類および含有量を表 1 に示したように変化させた。このうち実施例 1 は化 3 に示したリチウムビス [1, 2-ベンゼンジオラト (2-) - 0, 0'] ボレートを用いたものであり、実施例 2 ～ 5 は化 3 に示したリチウムビス [1, 2-ベンゼンジオラト (2-) - 0, 0'] ボレートと他のリチウム塩とを混合して用いたものであり、実施例 6 は化 4 に示したリチウムトリス [1, 2-ベンゼンジオラト (2-) - 0, 0'] フォスフェートを用いたものである。電解質塩の含有量は、実施例 1 ～ 6 のいずれについても、0. 5 mol / l とした。

## 【 0 0 7 4 】

【表 1】

	電解質塩		初回容量 (mAh)	100 サイクル目 容量維持率 (%)	保存後 容量 維持率 (%)	Li 金属 の析出
	種類	含有量 (mol/l)				
実施例 1	化3のLi塩	0.5	1068	85.5	86.2	有
実施例 2	化3のLi塩 $\text{LiPF}_6$	0.4 0.1	1070	87.8	91.5	有
実施例 3	化3のLi塩 $\text{LiBF}_4$	0.4 0.1	1065	86.4	88.2	有
実施例 4	化3のLi塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	0.4 0.1	1068	87.5	90.1	有
実施例 5	化3のLi塩 $\text{LiClO}_4$	0.4 0.1	1067	86.5	87.3	有
実施例 6	化4のLi塩	0.5	1065	85.1	85.4	有
比較例 1	$\text{LiPF}_6$	0.5	1068	75.5	86.0	有
比較例 2	化3のLi塩 $\text{LiPF}_6$	0.4 0.1	905	89.2	85.0	無
比較例 3	$\text{LiPF}_6$	0.5	907	91.5	86.1	無

## 【0075】

電池缶 11 の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット 17 を介して電池蓋 14 を電池缶 11 にかしめることにより、実施例 1 ～ 4 について直径 14 mm、高さ 65 mm の円筒型二次電池を得た。

## 【0076】

また、本実施例に対する比較例 1 として、電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を用いたことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。更に、本実施例に対する比較例 2、3 として、正極と負極との面積密度比を調製し、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱により表されるリチウムイオン二次電池を作製した。その際、比較例 2 では電解質塩として実施例 2 と同様に化 3 のリチウム塩と Li

$\text{PF}_6$  とを用い、比較例 3 では電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を用いた。

【0077】

得られた実施例 1～6 および比較例 1～3 の二次電池について、サイクル特性および保存特性をそれぞれ調べた。サイクル特性としては、常温で充放電試験を行い、初回容量（1 サイクル目の容量）に対する 100 サイクル目の容量維持率（100 サイクル目の容量／初回容量）×100 を求めた。その際、充電は、600 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで行ったのち、4.2 V の定電圧で電流が 1 mA に達するまで行い、放電は、400 mA の定電流で電池電圧が 3.0 V に達するまで行った。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。得られた結果を表 1 に示す。

【0078】

なお、実施例 1～6 および比較例 1～3 の二次電池について、上述した条件で 1 サイクル充放電を行ったのち再度完全充電させたものを解体し、目視および  $^7\text{Li}$  核磁気共鳴分光法により、負極合剤層 22b にリチウム金属が析出しているか否かを調べた。更に、上述した条件で 2 サイクル充放電を行い、完全放電させたものを解体し、同様にして、負極合剤層 22b にリチウム金属が析出しているか否かを調べた。

【0079】

その結果、実施例 1～6 および比較例 1 の二次電池では、完全充電状態においては負極合剤層 22b にリチウム金属の存在が認められ、完全放電状態においてはリチウム金属の存在が認められなかった。すなわち、負極 22 の容量は、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とリチウムの吸蔵・離脱による容量成分とを含み、その和により表されることが確認された。表 1 にはその結果としてリチウム金属の析出有りとして記載した。

【0080】

一方、比較例 2, 3 の二次電池では、完全充電状態においても完全放電状態においてもリチウム金属の存在は認められず、リチウムイオンの存在が認められたのみであった。また、完全放電状態において認められたリチウムイオンに帰属するピークはごく小さいものであった。すなわち、負極の容量は、リチウムの吸蔵

・離脱による容量成分により表されることが確認された。表 1 にはその結果としてリチウム金属の析出無しと記載した。

【 0 0 8 1 】

また、保存特性としては、上述した条件で 2 サイクル目の充電を行い、60℃の恒温槽中に 2 週間保存した後、上述した条件で放電を行い、初回容量に対する保存後の容量維持率（保存後の容量／初回容量）× 1 0 0 を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

表 1 から分かるように、M-O 結合を有するリチウム塩を用いた実施例 1 ～ 6 によれば、用いていない比較例 1 に比べて、1 0 0 サイクル目の容量維持率を高くすることができた。これに対して、リチウムイオン二次電池である比較例 2，3 では、M-O 結合を有するリチウム塩を用いた比較例 2 の方が、用いていない比較例 3 よりもサイクル特性が低かった。

【 0 0 8 3 】

また、負極 2 2 の容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される実施例 1 ～ 6 では、初回容量が 1 0 6 0 m A h 以上であるのに対して、リチウムイオン二次電池である比較例 2，3 では、9 0 0 m A h 程度であった。

【 0 0 8 4 】

すなわち、負極 2 2 の容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される二次電池において、電解液が M-O 結合を有するリチウム塩を含有するようにすれば、大きな容量を得ることができ、かつ充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【 0 0 8 5 】

更に、実施例 1 ～ 5 を比較すれば分かるように、化 3 のリチウム塩と他のリチウム塩とを混合して用いた実施例 2 ～ 5 によれば、化 3 のリチウム塩のみを用いた実施例 1 に比べて、保存後の容量維持率を高くすることができた。すなわち、M-O 結合を有するリチウム塩に加えて、他のリチウム塩を混合して用いるよう

にすれば、保存特性を向上させることができることが分かった。

【 0 0 8 6 】

なお、上記実施例では、M-O結合を有するリチウム塩について具体的に例を挙げて説明したが、上述した効果はM-O結合に起因するものと考えられる。よって、M-O結合を有する他のリチウム塩を用いても同様の結果を得ることができる。また、上記実施例では、電解液を用いる場合について説明したが、ゲル状の電解質を用いても同様の結果を得ることができる。

【 0 0 8 7 】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。すなわち、上記実施の形態および実施例では、電解質塩として、M-O結合を有するリチウム塩を用いるようにしたが、その軽金属に応じたM-O結合を有する軽金属塩が用いられる。

【 0 0 8 8 】

但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好ましい。なお、軽金属としてリチウムを含む合金を用いる場合には、電解質中にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよく、また、負極にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよい。

【 0 0 8 9 】

また、上記実施の形態および実施例においては、電解液または固体状の電解質

の1種であるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

#### 【0090】

更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいは角型などの二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

#### 【0091】

##### 【発明の効果】

以上説明したように請求項1ないし請求18のいずれか1項に記載の電池によれば、電解質がM-O結合を有する軽金属塩を含有するようにしたので、負極における電解質の分解反応を抑制することができると共に、負極に析出した軽金属と電解質との反応を防止することができる。よって、軽金属の析出・溶解効率を向上させることができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

#### 【0092】

特に、請求項13ないし請求項18のいずれか1項に記載の電池によれば、電解質がM-O結合を有する軽金属塩に加えて、他の軽金属塩を含有するようにしたので、保存特性などの電池特性を向上させることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図 2】

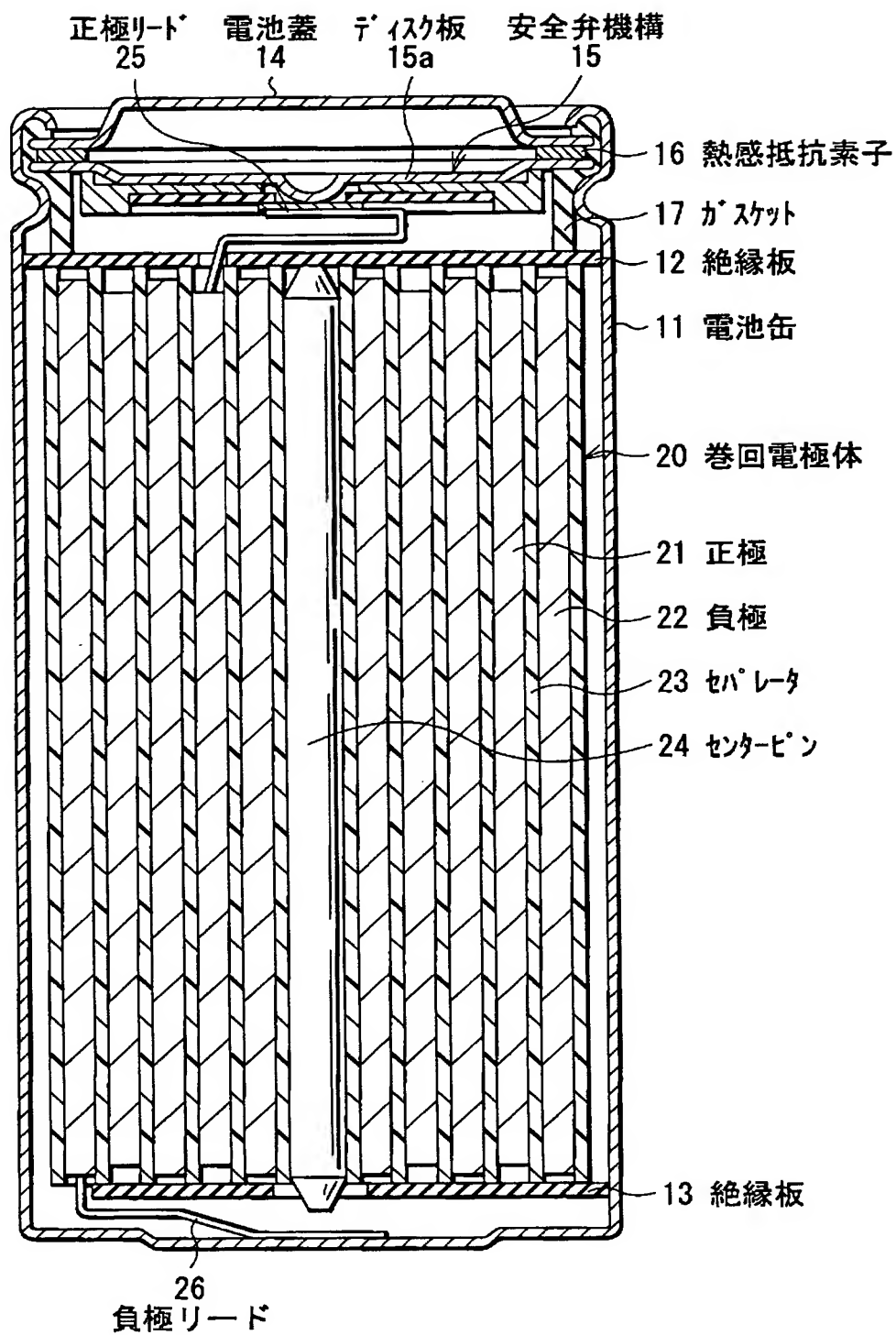
図 1 に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【符号の説明】

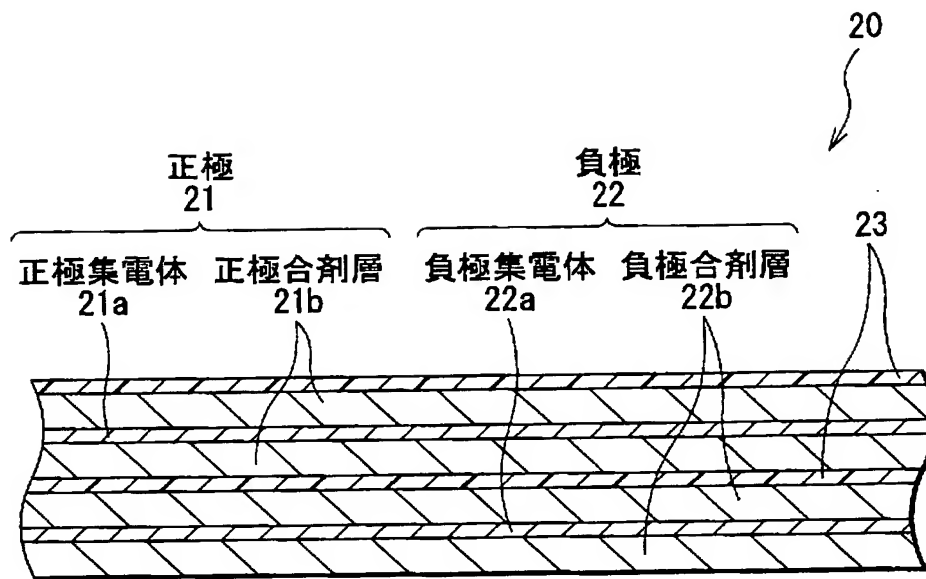
1 1 …電池缶、1 2, 1 3 …絶縁板、1 4 …電池蓋、1 5 …安全弁機構、1 5 a …ディスク板、1 6 …熱感抵抗素子、1 7 …ガスケット、2 0 …巻回電極体、2 1 …正極、2 1 a …正極集電体、2 1 b …正極合剤層、2 2 …負極、2 2 a …負極集電体、2 2 b …負極合剤層、2 3 …セパレータ、2 4 …センターピン、2 5 …正極リード、2 6 …負極リード

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池容量、サイクル特性および保存特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体 2 0 を備える。負極 2 2 の容量は  $Li$  の吸蔵・離脱による容量成分と  $Li$  金属の析出・溶解による容量成分とを含む和により表される。セパレータ 2 3 には溶媒に  $Li$  塩が溶解された電解液が含浸されている。 $Li$  塩にはリチウムビス [1, 2-ベンゼンジオラト (2-)-0, 0'] ボレート、またはリチウムトリス [1, 2-ベンゼンジオラト (2-)-0, 0'] フォスフェートなどの B-O 結合または P-O 結合を有するものを用いる。安定した被膜の形成により溶媒の分解反応を抑制できると共に、析出したリチウム金属と溶媒との反応を防止できる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社